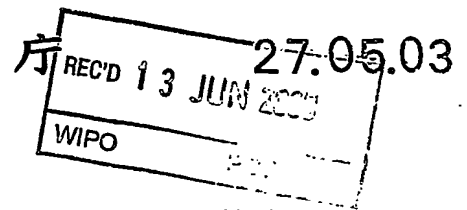


日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月18日

出願番号

Application Number:

特願2002-209957

[ST.10/C]:

[JP2002-209957]

出願人

Applicant(s):

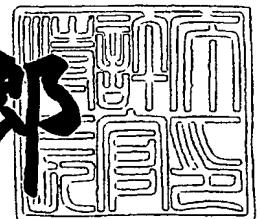
クラリアント ジャパン 株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3032235

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 1023809

【提出日】 平成14年 7月18日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C04B 35/58

【発明の名称】 層間絶縁膜用感光性組成物及びパターン化層間絶縁膜の形成方法

【請求項の数】 10

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコートセンターオフィス9階 クラリアントジャパン株式会社内

    【氏名】 長原 達郎

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコートセンターオフィス9階 クラリアントジャパン株式会社内

    【氏名】 松尾 英樹

【特許出願人】

    【識別番号】 397040605

    【氏名又は名称】 クラリアントジャパン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100077517

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 石田 敬

    【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

    【識別番号】 100092624

    【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100087871

【弁理士】

【氏名又は名称】 福本 積

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 層間絶縁膜用感光性組成物及びパターン化層間絶縁膜の形成方法

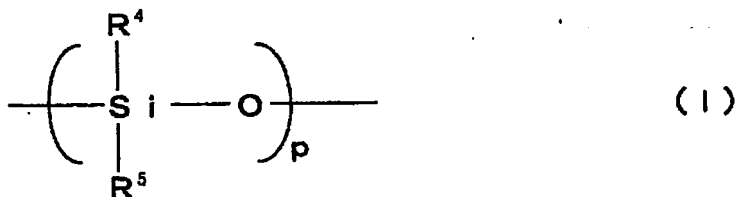
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $-\{SiR^1(NR^2)_{1.5}\}-$ （式中、 $R^1$  は、各々独立に、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、 $R^2$  は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す）を基本構成単位とし、その最大で50モル％をシラザン結合以外の結合基に代替してなる重量平均分子量500～200,000の変性ポリシルセスキアザン及び光酸発生剤を含むことを特徴とする層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項2】 前記変性ポリシルセスキアザンが、さらに一般式： $-\{SiR^3_2NR^2\}-$ 及び／又は $-\{SiR^3_3(NR^2)_{0.5}\}-$ （式中、 $R^3$  は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、 $R^2$  は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す）で表される他の構成単位を前記基本構成単位に対して0.1モル％～100モル％含有する、請求項1に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項3】 前記結合基が下記一般式（I）：

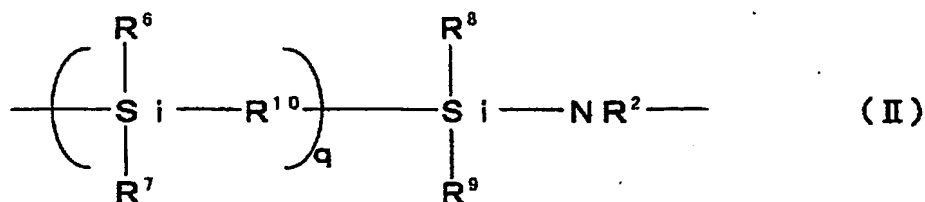
【化1】



（式中、 $R^4$  及び  $R^5$  は、各々独立に、水素、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基を表し、 $p$  は1～10の整数を表す）で表される、請求項1又は2に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項4】 前記結合基が下記一般式 (II) :

【化2】



(式中、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  及び  $\text{R}^9$  は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基を表し、 $\text{R}^{10}$  は酸素原子、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキルイミノ基又はアルキルシリレン基を表し、 $\text{R}^2$  は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、 $q$  は1～10の整数を表す) で表される、請求項1又は2に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項5】  $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  及び  $\text{R}^9$  がメチル基であり、 $\text{R}^{10}$  がフェニレン基であり、 $\text{R}^2$  が水素であり、そして  $q$  が1である、請求項4に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項6】 前記光酸発生剤がスルホキシム系化合物及びトリアジン系化合物からなる群より選ばれたものである、請求項1～5のいずれか1項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項7】 さらに  $t$ -ブトキシカルボニル化カテコール、 $t$ -ブトキシカルボニル化ヒドロキノン、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸  $t$ -ブチルエステル及び4, 4'-オキシジ安息香酸  $t$ -ブチルエステルからなる群より選ばれた溶解防止剤を、前記感光性組成物に対して0.1～40質量%含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項8】 さらに形状安定化剤としてニトロ基又は炭酸エステルを含有する水溶性化合物を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項9】 さらに増感色素を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載

の層間絶縁膜用感光性組成物。

【請求項10】 一般式： $-[SiR^1(NR^2)_{1.5}]-$ （式中、 $R^1$ は、各々独立に、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、 $R^2$ は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す）を基本構成単位とし、その最大で50モル%をシラザン結合以外の結合基に代替してなる重量平均分子量500～200,000の変性ポリシルセスキアザン及び光酸発生剤を含む層間絶縁膜用感光性組成物の塗膜を形成し、前記塗膜に光をパターン状に照射し、前記塗膜の照射された部分を溶解除去し、そして残留したパターン化塗膜を周囲雰囲気において放置又は焼成することを特徴とするパターン化層間絶縁膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性組成物、特に光による高解像度微細パターンニング加工が可能な膜を形成しうる光分解性ポリシルセスキアザン組成物の改良、並びにこのような組成物を用いてパターン化層間絶縁膜を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体デバイスや液晶表示装置の製作においては、層間絶縁膜が用いられている。一般に層間絶縁膜は、塗布もしくは気相から堆積されたのちフォトリジストを介してエッチングされることによりパターン形成がなされる。しかしながら、微細なパターンの場合、エッチングには気相エッチングが用いられるが、装置コストが高く、処理速度が遅いという問題があった。

一方、層間絶縁膜にはデバイス製作工程中に400℃を超えるような高温に晒されるため、一般的なレジストに用いられるような有機樹脂ではその用に耐えない。かかる材料としては、パターン化されたシリカ系セラミックス膜が、耐熱性の他、耐磨耗性、耐蝕性、絶縁性、透明性、等にも優れた被膜として半導体デバイス、液晶表示装置、プリント回路基板、等において有用であることが知られている。

## 【0003】

特に、パターン化された被膜を層間絶縁膜として残留させて使用する場合には、低誘電率である被膜であることが望まれる。かかる要請に応えるべく、特開2000-181069号公報において、ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る、パターン化されたポリシラザン膜の形成方法及び当該パターン化されたポリシラザン膜を、周囲雰囲気において放置又は焼成することによりシリカ系セラミックス被膜に転化させる工程を含んで成る、パターン化された絶縁膜の形成方法が開示されている。

## 【0004】

さらに、本件出願人は、特定の変性ポリシルセスキアザンと光酸発生剤とを含む感光性組成物に形状安定化剤として水溶性化合物を添加することにより解像度を高めることができ、しかも誘電率、機械的特性に優れた特性を有する層間絶縁膜の微細化したパターンの形成できることを見出し、特願2000-297107号として提案した。すなわち、一般式： $-\text{[SiR}^1(\text{NR}^2)_{1.5}]-$ を基本構成単位とし、さらに一般式： $-\text{[SiR}^1_2\text{NR}^2]-$ 及び／又は $[\text{SiR}^1_3(\text{NR}^2)_{0.5}]-$ で表される他の構成単位を前記基本構成単位に対して0.1モル％～100モル％含有する数平均分子量100～100,000の変性ポリシルセスキアザン（前記式中、 $\text{R}^1$ は、各々独立に、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、 $\text{R}^2$ は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す）と、光酸発生剤と、形状安定化剤として水溶性化合物とを含んで成る層間絶縁膜用感光性組成物、並びに上記層間絶縁膜用感光性組成物の塗膜を形成し、当該塗膜に光をパターン状に照射し、当該塗膜の照射された部分を溶解除去し、そして残留したパターン化塗膜を周囲雰囲気において放置又は焼成することを特徴とするパターン化層間絶縁膜の形成方法を提案した。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上述したような感光性組成物を用いることにより、気相エッチングが不要となり、微細なパターンを有する層間絶縁膜を低コストで形成することができる。一方、特開2000-181069号公報に記載の感光性組成物には保存安定性に問題がある。また、これらの感光性組成物により形成された層間絶縁膜は、膜を厚くするとクラックが発生しやすくなるため、その膜厚限界の向上が望まれる。その際、感光性組成物の感光性や、得られる層間絶縁膜の硬度が損なわれないことも要求される。

# 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、ポリシルセスキアザンの構成単位の一部をシラザン結合以外の結合基に代替することにより、感光性や得られる層間絶縁膜の硬度を損なわずに、感光性組成物の保存安定性を高めることができ、さらに当該代替結合基を選択することにより、得られる層間絶縁膜の膜厚限界を高められることを見出し、本発明に到達した。

以下、本発明の構成を列挙する。

〔1〕一般式： $-\{SiR^1(NR^2)_{1.5}\}-$ （式中、 $R^1$  は、各々独立に、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、 $R^2$  は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す）を基本構成単位とし、その最大で50モル％をシラザン結合以外の結合基に代替してなる重量平均分子量500～200,000の変性ポリシルセスキアザン及び光酸発生剤を含むことを特徴とする層間絶縁膜用感光性組成物。

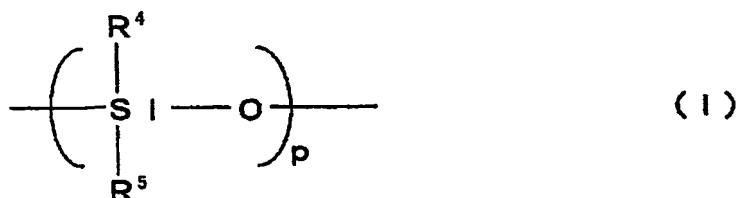
〔2〕前記変性ポリシルセスキアザンが、さらに一般式： $-\{SiR^3_2NR^2\}-$ 及び／又は $-\{SiR^3_3(NR^2)_{0.5}\}-$ （式中、 $R^3$  は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、 $R^2$  は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す）で表される他の構成単位を前記基本構成単位に対して0.1モル％～100モル％含有する、〔1〕項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔3〕前記結合基が下記一般式（I）：



【0007】

【化3】



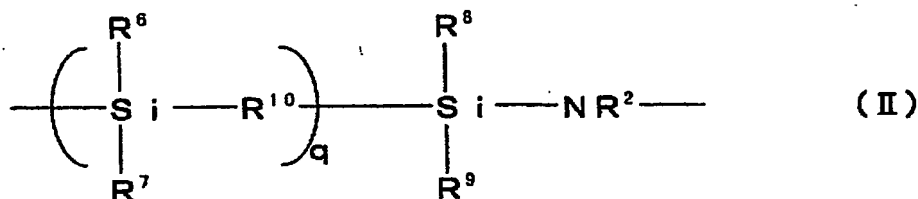
【0008】

(式中、 $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  は、各々独立に、水素、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基を表し、 $p$  は 1～10 の整数を表す) で表される、〔1〕又は〔2〕項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔4〕前記結合基が下記一般式 (II)：

【0009】

【化4】



【0010】

(式中、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  及び  $\text{R}^9$  は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基を表し、 $\text{R}^{10}$  は酸素原子、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキルイミノ基又はアルキルシリレン基を表し、 $\text{R}^2$  は、各々独立に、水素、炭素数 1～3 のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、 $q$  は 1～10 の整数を表す) で表される、〔1〕又は〔2〕項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔5〕 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  及び  $\text{R}^9$  がメチル基であり、 $\text{R}^{10}$  がフェニレン基であ

り、 $R^2$  が水素であり、そして  $q$  が 1 である、〔4〕項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔6〕前記光酸発生剤がスルホキシム系化合物及びトリアジン系化合物からなる群より選ばれたものである、〔1〕～〔5〕のいずれか 1 項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔7〕さらに  $t$ -ブトキシカルボニル化カテコール、 $t$ -ブトキシカルボニル化ヒドロキノン、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸  $t$ -ブチルエステル及び 4, 4'-オキシジ安息香酸  $t$ -ブチルエステルからなる群より選ばれた溶解防止剤を、前記感光性組成物に対して 0.1～40 質量%含む、〔1〕～〔6〕のいずれか 1 項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔8〕さらに形状安定化剤としてニトロ基又は炭酸エステルを含有する水溶性化合物を含む、〔1〕～〔7〕のいずれか 1 項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔9〕さらに増感色素を含む、〔1〕～〔8〕のいずれか 1 項に記載の層間絶縁膜用感光性組成物。

〔10〕一般式： $-[SiR^1(NR^2)_{1.5}]-$ （式中、 $R^1$  は、各々独立に、炭素数 1～3 のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、 $R^2$  は、各々独立に、水素、炭素数 1～3 のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す）を基本構成単位とし、その最大で 50 モル%をシラザン結合以外の結合基に代替してなる重量平均分子量 500～200,000 の変性ポリシルセスキアザン及び光酸発生剤を含む層間絶縁膜用感光性組成物の塗膜を形成し、前記塗膜に光をパターン状に照射し、前記塗膜の照射された部分を溶解除去し、そして残留したパターン化塗膜を周囲雰囲気において放置又は焼成することを特徴とするパターン化層間絶縁膜の形成方法。

以下、本発明について詳しく説明する。

#### 【0011】

#### 【発明の実施の形態】

本発明による層間絶縁膜用感光性組成物はポリシルセスキアザン系のポジ型フォトリソグレイスである。このような感光性組成物は、パターン状に照射を受けた感

光性組成物の塗膜の露光部分でポリシルセスキアザンの Si-N 結合が開裂し、さらに周囲雰囲気中の水分と反応することによりシラノール (Si-OH) 結合が生成する。すなわち、照射後の塗膜を現像することにより、感光性組成物の露光部分が溶解除去され、未露光部分が基板上に残留してパターン (ポジ型) が形成される。このように、ポリシルセスキアザン系ポジ型フォトレジストの感光性は、その基本構成単位である Si-N 結合が担うため、その一部をシラザン結合以外の結合基に代替すると、露光により開裂する部位である Si-N 結合数が減少することにより、当該高分子自体の感光性は低下するものと考えられる。しかしながら、その後の現像処理においては、すべての Si-N 結合が Si-OH 結合に転化されていなくても、露光部分が、複数の基本構成単位からなる塊として、完全に除去されることがわかった。すなわち、ポリシルセスキアザンの基本構成単位の一部を Si-N 結合以外の非感光性の結合に代替しても、露光部分の除去性を損なうことなく、そのフォトレジストとしての感光性を十分に確保することができることがわかった。本発明は、かかる所見に基づき、感光性組成物のフォトレジストとしての感光性を損なわない範囲でポリシルセスキアザンを変性させることにより、感光性組成物の保存安定性を高め、さらにそのセラミックス化により得られる層間絶縁膜の膜厚限界を、高い硬度を維持しつつ向上させたものである。

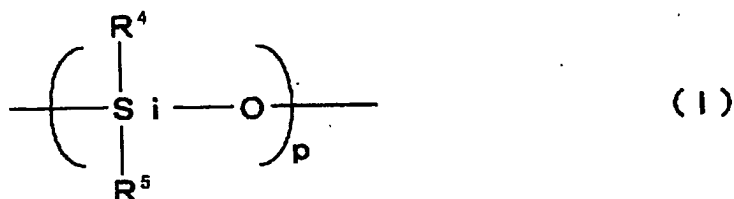
## 【0012】

本発明による層間絶縁膜用感光性組成物に含まれる変性ポリシルセスキアザンは、一般式： $-\left[\text{SiR}^1(\text{NR}^2)_{1.5}\right]-$ を基本構成単位とし、その最大で 50 モル%をシラザン結合以外の結合基に代替してなる。ここで、 $\text{R}^1$  は、各々独立に、炭素数 1～3 のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、 $\text{R}^2$  は、各々独立に、水素、炭素数 1～3 のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す。 $\text{R}^1$  はメチル基又はフェニル基であることが好ましく、特にメチル基であることが最も好ましい。また、 $\text{R}^2$  は水素であることが好ましい。

上記基本構成単位の最大で 50 モル%を代替する結合基としては、下記一般式 (I) :

## 【0013】

【化5】



【0014】

(式中、 $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  は、各々独立に、水素、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基を表し、 $p$  は1～10の整数を表す) で表されるものが挙げられる。このような結合基で上記基本構成単位を代替することにより、感光性組成物の保存安定性が向上する。これは、三官能形の基本構成単位のみからなるポリシルセスキアザンの場合には、分子内に歪みのある環構造が多数存在し、これが保存時に開裂し、その開裂した部分が他の同様に開裂した分子と再結合することにより分子量が高くなるが、該基本構成単位の一部をシラザン結合以外の結合基に代替すると、歪みのある環構造が減少するためこのような開裂・再結合による高分子量化が抑えられるためであると考えられる。

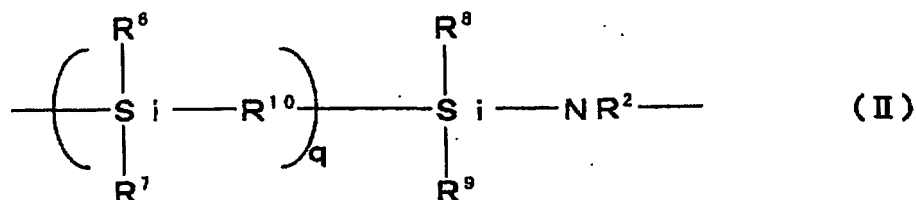
【0015】

上記  $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  は、炭素数1～7、好ましくは1～5、より好ましくは1又は2のアルキル基、炭素数2～7のアルケニル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、及びアリール基であることが一般的である。より具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ベンジル基、フェネチル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、ベンズヒドリル基、トリチル基、スチリル基、シンナミル基、ビフェニル基、ナフチル基、等が挙げられる。さらに、アルキルシリル基(モノ、ジ又はトリ-置換体)、アルキルアミノ基(モノ又はジ-置換体)及びアルコキシ基としては、通常、炭素数1～7のものが使用される。なお、 $\text{R}^4$  と  $\text{R}^5$  は同一であってもよいし、それぞれ異なってもよい。 $p$  は1～5であることが好ましく、最も好ましくは2である。

さらに本発明によると、上記の結合基として下記一般式(II)：

【0016】

【化6】



【0017】

(式中、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基を表し、 $\text{R}^{10}$ は酸素原子、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキルイミノ基又はアルキルシリレン基を表し、 $\text{R}^2$ は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、 $q$ は1～10の整数を表す)で表されるものを使用することにより、上述したように感光性組成物の保存安定性を高めることができる上、得られる層間絶縁膜の膜厚限界をその硬度を損なうことなく高めることができる。

【0018】

上記 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、炭素数1～7、好ましくは1～5、より好ましくは1又は2のアルキル基(特に、メチル基)、炭素数2～7のアルケニル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、及びアリール基であることが一般的である。より具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ベンジル基、フェネチル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、ベンズヒドリル基、トリチル基、スチリル基、シンナミル基、ビフェニル基、ナフチル基、等が挙げられる。さらに、アルキルシリル基(モノ、ジ又はトリ-置換体)、アルキルアミノ基(モノ又はジ-置換体)及びアルコキシ基としては、通常、炭素数1～7のものが使用される。なお、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は同一であってもよいし、それぞれ異なってもよい。 $\text{R}^{10}$ は炭素数1～7、好ましくは1～5、より好ましくは1又は2のアルキレン基、炭素数2～7のアルケニレン基、炭素数5～7のシクロ

アルキレン基、アリーレン基、炭素数1～7のアルキルイミノ基又は炭素数1～7のアルキルシリレン基であることが一般的である。より具体的には、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ベンジリデン基、フェネチリデン基、 $\alpha$ -メチルベンジリデン基、シンナミリデン基、ナフチレン基、等が挙げられる。特に好ましいアリーレン基はフェニレン基である。 $R^2$  は水素であることが好ましい。qは1～5であることが好ましく、最も好ましくは1である。

## 【0019】

シラザン結合以外の結合基は、ポリシルセスキアザンの基本構成単位の最大で50モル%を代替する。本発明による感光性組成物の保存安定性が向上し、該結合基によってはさらに膜厚限界が向上するという本発明の効果は、該結合基が存在することにより得られることから、技術思想として当該代替比率の下限値を定める必要はない。しかしながら、本発明の効果を十分に得るためには、当該代替比率を一般に0.1モル%以上、好ましくは1モル%以上、とすることが適切である。一方、当該代替比率の上限値は、層間絶縁膜用感光性組成物に望まれる感光性が損なわれないように、一般に50モル%以下、好ましくは45モル%以下、より好ましくは40モル%以下、とすることが適切である。なお、本発明による結合基の代替形態は、ランダムである。また、本発明による変性ポリシルセスキアザンは、上記一般式(I)の結合基と上記一般式(II)の結合基とが混在していてもよい。

## 【0020】

本発明による変性ポリシルセスキアザンは、さらに一般式： $-\{SiR^3_2NR^2\}-$ 及び／又は $-\{SiR^3_3(NR^2)_{0.5}\}-$ （式中、 $R^3$ は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、 $R^2$ は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す）で表される他の構成単位を上記基本構成単位に対して0.1モル%～100モル%含有することができる。このような二官能形及び／又は一官能形の構成単位で上記基本構成単位を代替することによって、三官能形の基本構成単位のみからなるポリシルセスキアザンの高分子量化が抑えられ、感光性組成物の保存安定性を一層高めることができる。

## 【0021】

これらの他の構成単位は該基本構成単位に対してランダムに結合される。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ のいずれについても、具体的な基は各々独立に選ぶことができ、したがって、基本構成単位間で同一であっても異なってもよく、また基本構成単位と他の構成単位との間でも同一であっても異なってもよい。例えば、基本構成単位において $R^1$ の一部がメチルであり、その残部がフェニルであること、 $R^2$ の一部が水素であり、その残部がメチルであること、また基本構成単位の $R^1$ がメチルであり、他の構成単位の $R^3$ がメチル又はフェニルであること、基本構成単位の $R^2$ が水素であり、他の構成単位の $R^3$ が水素又はメチルであること、等、いずれも可能である。好ましくは、基本構成単位及び他の構成単位の両方において、 $R^1$ と $R^3$ はメチル基又はフェニル基であり、特にメチル基であることが最も好ましい。また、基本構成単位及び他の構成単位の両方において、 $R^2$ は水素であることが好ましい。

## 【0022】

上記他の構成単位を含む変性ポリシルセスキアザンは、一般式： $-\{SiR^3_2NR^2\}-$ 及び／又は $[SiR^3_3(NR^2)_{0.5}]$ で表される他の構成単位を上記基本構成単位に対して0.1モル%～100モル%、好ましくは0.5モル%～40モル%、より好ましくは1モル%～20モル%含有する。他の構成単位として一般式： $-\{SiR^3_2NR^2\}-$ のみを含有する場合には、上記基本構成単位に対する含有量は0.1モル%～100モル%、より好ましくは1モル%～20モル%であることが好ましい。また、他の構成単位として一般式： $[SiR^3_3(NR^2)_{0.5}]$ のみを含有する場合には、上記基本構成単位に対する含有量は0.1モル%～50モル%、より好ましくは0.5モル%～20モル%であることが好ましい。なお、他の構成単位が100モル%よりも多いと、ポリマーの分子量が十分に高くないために塗膜に流動性が生じ、好ましくない。

## 【0023】

本発明による変性ポリシルセスキアザンの重量平均分子量は500～200,000、好ましくは600～150,000の範囲にある。変性ポリシルセスキ

アザンの重量平均分子量が500よりも低いと塗膜に流動性が生じ、反対に200,000よりも高いと溶媒への溶解が困難となり、いずれも好ましくない。

## 【0024】

本発明による変性ポリシルセスキアザンは、通常のポリシラザンを合成する際のアンモノリシスにおいて、出発原料として $R^1 SiCl_3$ と、シラザン結合以外の結合基が誘導され得るモノマーとを、後者を当該結合基の代替比率に対応するモル比率で使用するにより容易に得られる。例えば、当該結合基として上記一般式(I)の結合基を含有させる場合には、 $R^1 SiCl_3$ に $Cl(Si(R^4)(R^5)O)_p Si(R^1)Cl_2$ を混合したシラン原料を用いてアンモノリシスを行えばよい。この場合、当該結合基の代替比率に対応するモル比率を計算する際には、後者の原料の $Si(R^1)Cl_2$ 部分が基本構成単位側に組み込まれるため、当該モノマー中の数値 $p$ を考慮する必要がある。例えば、 $p=1$ の場合、 $R^1 SiCl_3$ と $ClSi(R^4)(R^5)OSi(R^1)Cl_2$ を1対1のモル比率で混合すると、当該結合基の代替比率は約33%となる。また、 $p=2$ の場合、 $R^1 SiCl_3$ と $Cl(Si(R^4)(R^5)O)_2 Si(R^1)Cl_2$ を2対1のモル比率で混合すると、当該結合基の代替比率は40%となる。一方、当該結合基として上記一般式(II)の結合基を含有させる場合には、 $R^1 SiCl_3$ と $Cl(Si(R^6)(R^7)R^{10})_q Si(R^8)(R^9)Cl$ を、 $q$ 値とは関係なく、当該結合基の代替比率に対応するモル比率で混合してアンモノリシスを行えばよい。例えば、前者と後者を9対1のモル比率で混合すると、当該結合基の代替比率は10%となる。

## 【0025】

変性ポリシルセスキアザンが上記他の構成単位を含む場合には、通常のポリシラザンを合成する際のアンモノリシスにおいて、出発原料として $R^1 SiCl_3$ 、 $R^1_2 SiCl_2$ 及び／又は $R^1_3 SiCl$ を、後二者を上記他の構成単位の含有比率に対応するモル比率で使用するにより容易に得られる。例えば、他の構成単位として一般式： $-[SiR^1_2 NR^2]-$ を20モル%含有させる場合には、 $R^1 SiCl_3$ に対して20モル%の $R^1_2 SiCl_2$ を混合したシラン原料を用いてアンモノリシスを行えばよく、同様に、他の構成単位として一般



式： $[\text{SiR}^1_3(\text{NR}^2)_{0.5}]_n$  を 10 モル % 含有させる場合には、 $\text{R}^1 \text{SiCl}_3$  に対して 10 モル % の  $\text{R}^1_3 \text{SiCl}$  を混合すればよい。

なお、ポリシラザンを合成する際のアンモノリシスの詳細については、例えば、特公昭 63-16325 号公報を参照されたい。

## 【0026】

本発明による感光性組成物は光酸発生剤を含む。光酸発生剤は、その固有の感光波長域にある光の照射により直接的に又は、増感色素を使用する場合にはその増感色素が励起される波長域にある光の照射により間接的に、励起状態にされる。励起状態となった光酸発生剤により変性ポリシルセスキアザンの  $\text{Si}-\text{N}$  結合が開裂し、雰囲気中の水分との反応することによりシラノール ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) 結合が生成するものと考えられる。シラノールは後述の現像液に可溶であるため、感光性組成物の塗膜の光照射部分のみが溶解除去され、ポジ型のパターンニングが達成される。

## 【0027】

光酸発生剤は過酸化物であることができる。過酸化物系の光酸発生剤の具体例として、3, 3', 4, 4'-テトラ (t-ブチルペルオキシカルボニル) ペンゾフェノン、t-ブチルペルオキシベンゾエート、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド、メチルアセトアセテートペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、1, 1-ビス (t-ヘキシルペルオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ヘキシルペルオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルペルオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-t-ブチルペルオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルペルオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルペルオキシ) シクロドデカン、2, 2-ビス (t-ブチルペルオキシ) ブタン、n-ブチル 4, 4-ビス (t-ブチルペルオキシ) バレレート、2, 2-ビス (4, 4-ジ-t-ブチルペルオキシシクロヘキシル) プロパン、p-メンタンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、t-ヘキシルヒドロペルオキシド、t-

ブチルヒドロペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス (t-ブチルペルオキシ) ジイソプロ  
 ピルベンゼン、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-  
 ブチルペルオキシ) ヘキサン、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-ブチ  
 ルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルペルオキシ) ヘ  
 キシン-3、イソブチリルペルオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル  
 ペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアロ  
 イルペルオキシド、コハク酸ペルオキシド、m-トルオイルベンゾイルペルオキ  
 シド、ベンゾイルペルオキシド、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、  
 ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ビス (4-t-ブチルシクロヘキシ  
 ル) ペルオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルペルオキシジカーボネ  
 ート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブ  
 チルペルオキシジカーボネート、ジ (3-メチル-3-メトキシブチル) ペルオ  
 キシジカーボネート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス (ネオデカノイルペルオキシ) ジイソプロ  
 ピルベンゼン、クミルペルオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメ  
 チルブチルペルオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチ  
 ルペルオキシネオデカノエート、t-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、t-  
 ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ヘキシルペルオキシピバレート、t-  
 ブチルペルオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキ  
 シ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (2-エチル  
 ヘキサノイルペルオキシ) ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペ  
 ルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルペルオキシ 2-エチルヘ  
 キサノエート、t-ブチルペルオキシ 2-エチルヘキサノエート、t-ブチル  
 ペルオキシイソブチレート、t-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネ  
 ート、t-ブチルペルオキシマレイン酸、t-ブチルペルオキシ 3, 5, 5-  
 トリメチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシラウレート、2, 5-ジメチ  
 ル-2, 5- (m-トルオイルペルオキシ) ヘキサン、t-ブチルペルオキシイ  
 ソプロピルモノカーボネート、t-ブチルペルオキシ 2-エチルヘキシルモノ  
 カーボネート、t-ヘキシルペルオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2,  
 5-ビス (ベンゾイルペルオキシ) ヘキサン、t-ブチルペルオキシアセテート

、 $\alpha$ -ブチルペルオキシ- $m$ -トルオイルベンゾエート、ビス( $\alpha$ -ブチルペルオキシ)イソフタレート、 $\alpha$ -ブチルペルオキシアリルモノカーボネート、 $\alpha$ -ブチルトリメチルシリルペルオキシド、1,3-ジ( $\alpha$ -ブチルペルオキシカルボニル)ベンゼン、等が挙げられる。

## 【0028】

光酸発生剤は、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル又はニトロベンジルエステルであることもできる。ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル系の光酸発生剤の具体例として、1,2-ナフトキノン-(2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライド、1,2-ナフトキノン-(2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5,6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレン-1-スルホン酸との(モノ〜トリ)エステル、2,3,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5,6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレン-1-スルホン酸との(モノ〜トリ)エステル、等が挙げられる。ニトロベンジルエステル系の光酸発生剤の具体例として、ニトロベンジルトシレート、ジニトロベンジルトシレート、ニトロベンジルクロライド、ジニトロベンジルクロライド、ニトロベンジルブロミド、ジニトロベンジルブロミド、ニトロベンジルアセテート、ジニトロベンジルアセテート、ニトロベンジルトリクロロアセテート、ニトロベンジルトリフルオロアセテート、等が挙げられる。その他の光酸発生剤としてベンゾイントシレート、ニトロベンジルスルホン酸類、オニウム塩類〔例えば、ビス(4- $\alpha$ -ブチルフェニル)ヨードニウム塩やトリフェニルスルホニウム塩〕、等も有用である。必要に応じてこれらの光酸発生剤を組み合わせて使用することもできる。

## 【0029】

本発明による感光性組成物は、上記光酸発生剤を、その種類及び用途に応じ、一般に変性ポリシルセスキアザン質量に対して0.05〜50質量%の量で含有する。光酸発生剤の含有量が0.05質量%よりも少ないと、分解反応速度が極めて遅くなり、反対に50質量%よりも多くなると、変性ポリシルセスキアザン由来の特徴である緻密な膜が得難くなる。光酸発生剤は、変性ポリシルセスキアザン質量に対して0.1〜20質量%、より好ましくは1〜20質量%の量で含

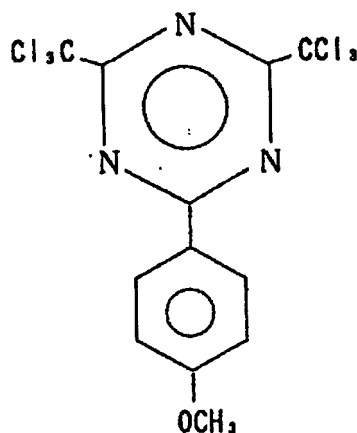
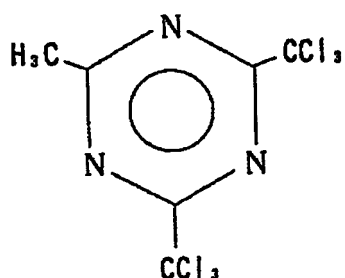
まれることが好ましい。

【0030】

変性ポリシルセスキアザンと光酸発生剤とを含む感光性組成物を一定期間以上保存しなければならない場合には、ニトロベンジルスルホン酸エステルをはじめとする一部の光酸発生剤については、保存時に変性ポリシルセスキアザンから遊離する微量の $\text{NH}_3$ によって分解されるおそれがある。このような場合には、耐塩基性の光酸発生剤を選択することにより感光性組成物の保存安定性が向上する。かかる耐塩基性の光酸発生剤としては、イミノスルホネート誘導体、ジスルホン誘導体、ジアゾメタン誘導体の他、4-メトキシ- $\alpha$ -(4-メトキシフェニル)スルホニル)オキシ)イミノ)ベンゼンアセトニトリルのようなスルホキシム系化合物及び下式の化合物のようなトリアジン系化合物が挙げられる。

【0031】

【化7】



## 【 0 0 3 2 】

本発明による感光性組成物はさらに形状安定化剤として水溶性化合物を含むことができる。ここで形状安定化剤とは、光照射部の除去により形成されるパターン断面の側壁をより急峻化させることができる剤をいう。

上述したように、本発明による変性ポリシルセスキアザンは光照射により Si-N 結合が開裂し、次いで雰囲気中の水分と反応することによりシラノール結合が生成する。ところで、変性ポリシルセスキアザンは疎水性が高いため、含水雰囲気に接した塗膜表面の近傍ではシラノール結合の生成が速やかに起こる。しかし、含水雰囲気に接していない塗膜内部では、塗布基板との界面に近いほど塗膜表面から浸透してくる水分量が少なくなり、シラノール結合の生成が起こりにくくなる。このため、変性ポリシルセスキアザン塗膜は、その表面から基板界面にかけて感光性が低下するような感度差を有する。そうすると、塗膜表面に近いほどシラノール結合が生成し易く、現像により溶解除去され易くなる。その結果、パターン断面の側壁がなだらかとなり、この現象がパターンの微細化、あるいは解像度の向上、を制限する一因となる。ここで、形状安定化剤として水溶性化合物を添加すると、パターン断面の側壁を急峻化させ、解像度を高めることができる。すなわち、水溶性化合物を添加することにより感光性塗膜の疎水性が低下し、含水雰囲気に接している塗膜表面から塗膜内部への水分のアクセスが促進される。このため塗膜の表面近傍と基板界面近傍との間のシラノール結合の生成速度における差、すなわち感度差が小さくなる。そうすると、マスク開口部に相当する塗膜部分を基板界面近傍まで十分に溶解除去させるのに必要な照射光エネルギーを低下させることができ、ひいてはマスク遮蔽部分への「しみ出し光」のエネルギーを低下させることができる。「しみ出し光」のエネルギーが変性ポリシルセスキアザンの Si-N 結合を開裂させるには小さすぎる程度にまで低下した部分は、当該「しみ出し光」により間接的に照射される部分であっても、シラノール結合が生成しないため現像時に溶解除去されることがない。その結果、マスク遮蔽部分における溶解除去部分が減少することによりパターン断面の側壁が急峻化し、最も好ましくは、直立する。

## 【 0 0 3 3 】

このようなパターン断面の側壁の急峻化が感光性組成物の感光度の高低に係わらず達成されることは容易に理解されよう。すなわち、基板近傍における感光性組成物の感光度が高くなる場合には、上述のように照射光エネルギーを低下させることによりパターン断面の側壁が急峻化される。また、例えば本発明による水溶性化合物の添加により感光性組成物の感光度が全体的に低下した場合には、マスク開口部に相当する塗膜部分を基板界面近傍まで十分に溶解除去させるのに必要な照射光エネルギーを高めなければならない場合もあり得るが、マスクに遮蔽されている変性ポリシルセスキアザン部分のSi-N結合を開裂させるのに必要な「しみ出し光」のエネルギーも同様に高くなるため、塗膜の感度差が小さければ、パターン断面の側壁は同様に急峻化する。要するに、感光性組成物の感光度の高低に係わらず、塗膜の表面近傍と基板界面近傍との間の感度差を小さくすることにより、パターン断面の側壁が急峻化する。

#### 【0034】

当該水溶性化合物は、中性水に不溶であっても酸性水又は塩基性水に可溶であれば有用である。これは、酸性水に可溶であれば、輻射線照射部は光酸発生剤から生成した酸により酸性となるからであり、また塩基性水に可溶であれば、アルカリ水溶液による現像時に現像液の浸透性が促進されるからである。いずれの場合も塗膜表面から塗膜内部への水分のアクセスが促進され、よって塗膜の表面近傍と基板界面近傍との間の感度差が小さくなる。

本発明による水溶性化合物は、モノマーであってもポリマーであってもよい。当該水溶性化合物の水溶性の程度は、中性水、酸性水又は塩基性水のいずれかに対して約0.01g/100mL以上であればよく、必ずしも易溶である必要はない。なお、当該水溶性化合物は、後述するように感光性組成物に均一に混合されることが好ましいので、変性ポリシルセスキアザンやその溶剤に対しても十分な混和性を示すことが必要である。

#### 【0035】

このような化合物の具体例として、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2-ニトロ-4-アミノトルエン、3-ニトロ-2-アミノトルエン、3-ニトロ-4-アミノトルエン、4-ニトロ-2-アミノトル

エン、5-ニトロ-2-アミノトルエン、6-ニトロ-2-アミノトルエン、4-ニトロベンゼン-アゾ-オルチノール、1-(4-ニトロベンゼンスルホニル)-1H-1,2,4-トリアゾール、5-ニトロベンズイミダゾール、4-ニトロベンジルアセテート、2-ニトロベンジルアルコール、3-ニトロベンジルアルコール、4-ニトロベンジルアルコール、ニトロシクロヘキサン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパン、ニフェジピン、2,7-ジニトロフルオン、2,7-ジニトロ-9-フルオレノン、3,3'-ジニトロベンゾフェノン、3,4'-ジニトロベンゾフェノン、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、トリフルオロアセトアミドのようなアミド化合物、トリフルオロ酢酸アンモニウム塩、水溶性アクリルポリマー、水溶性エポキシポリマー、水溶性メラニンポリマー、等が挙げられる。特に好適な水溶性化合物は、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2-ニトロ-4-アミノトルエン、炭酸プロピレン、炭酸エチレン及び水溶性アクリルポリマーである。

## 【0036】

本発明による感光性組成物は形状安定化剤として水溶性化合物を変性ポリシルセスキアザン質量に対して0.01～50質量%の割合で含有することができる。個々の水溶性化合物の特性によって最適な混合比は異なるが、含有量が0.01質量%よりも少ないとパターン側壁の傾斜改善効果が小さく、反対に、50質量%よりも多いと現像後の膜物性に瑕疵や強度不足などの問題を発生させる。水溶性化合物の変性ポリシルセスキアザン質量に対する含有量は、好ましくは0.05～40質量%、より好ましくは0.1～30質量%である。

## 【0037】

本発明による感光性組成物の調製は、変性ポリシルセスキアザンに上記光酸発生剤を、所望により形状安定化剤としての水溶性化合物と共に、添加することにより行われる。光酸発生剤及び当該水溶性化合物を均一に混合することが好ましく、そのためには変性ポリシルセスキアザンと光酸発生剤及び当該水溶性化合物を十分に攪拌しながら混合することや、それぞれを後述の溶剤に溶かして希釈してから混合することが望ましい。特に、混合に際して光酸発生剤及び当該水溶性化合物が固体である場合には、これを溶剤に溶かしてから混合することが好まし

い。添加時の温度や圧力に特に制限はなく、室温、大気圧下で添加を行うことができる。但し、光酸発生剤が励起されないよう、その添加時から後述の現像工程に至るまでは、使用する光酸発生剤の感光波長を含まない環境下、好ましくは暗所、で作業することが望ましい。

## 【0038】

本発明による感光性組成物に増感色素を混合すると有利な場合がある。光酸発生剤によっては、例えば3, 3', 4, 4'-テトラ(ｔ-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノンのように、それ自体が励起される波長域が約330nmより短いものがある。光照射を、KrF系(248nm)、ArF系(193nm)、等のエキシマレーザーを使用して行う場合には、光酸発生剤が直接励起されるので増感色素は必要がない。しかしながら、高圧水銀灯(360~430nm)などの安価な光源を用いる場合には、当該波長域で励起される増感色素を組み合わせることにより間接的に光酸発生剤を励起させることができる。このように、増感色素を組み合わせることにより、本発明の感光性組成物は常用の安価な光源を用いたパターンニングが可能となる。

## 【0039】

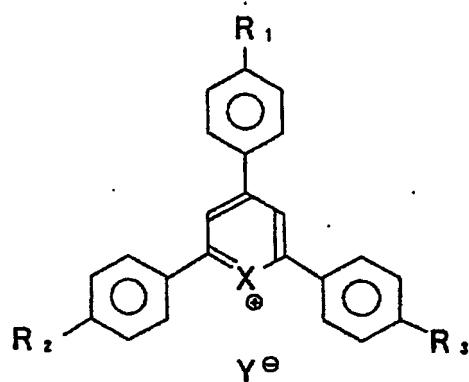
本発明の感光性組成物に使用することができる増感色素として、クマリン、ケトクマリン及びそれらの誘導体、チオピリリウム塩、等、具体的には、p-ビス(o-メチルスチリル)ベンゼン、7-ジメチルアミノ-4-メチルキノロン-2、7-アミノ-4-メチルクマリン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-ピリジルメチルヨージド、7-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-8-メチルキノリジノ<9, 9a, 1-gh>クマリン、7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、7-ジメチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロキノリジノ<9, 9a, 1-gh>クマリン、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン、7-エチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-9-カルボエトキシキノリジノ-



<9, 9a, 1-gh>クマリン、3-(2'-N-メチルベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、N-メチル-4-トリフルオロメチルピペリジノー<3, 2-g>クマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-ベンゾチアゾリルエチルヨージド、3-(2'-ベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、並びに下式で表されるピリリウム塩及びチオピリリウム塩が挙げられる。

【0040】

【化 8】



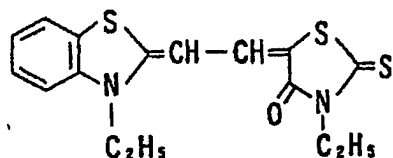
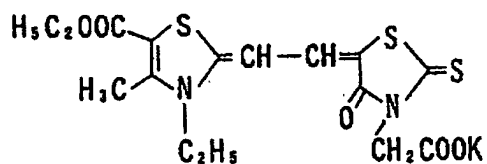
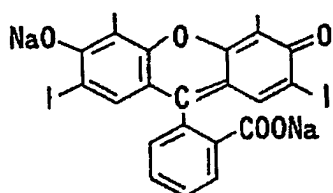
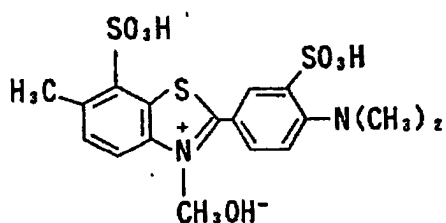
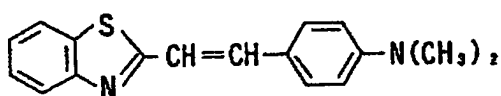
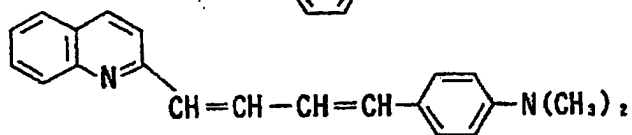
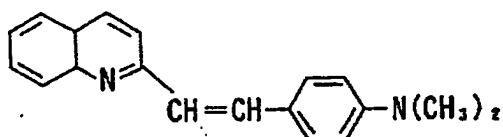
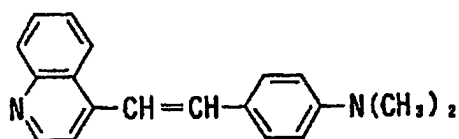
X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Y
S	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	BF <sub>4</sub>
S	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	BF <sub>4</sub>
S	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	BF <sub>4</sub>
S	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	BF <sub>4</sub>
S	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	ClO <sub>4</sub>
O	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	SbF <sub>6</sub>

【0041】

さらに別の増感色素の具体例として以下の化合物が挙げられる。

【0042】

【化 9】



【0043】

特に好適な増感色素は、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン及び7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリンである。

増感色素を組み合わせる場合、本発明による感光性組成物中、上記増感色素を、変性ポリシルセスキアザン質量に対して一般に0.05～50質量%、好ましくは1～20質量%の量で含有させればよい。

## 【0044】

本発明による感光性組成物に増感色素を混合した場合には、得られる被膜が着色することがある。しかしながら、本発明の感光性組成物を用いてパターンニングされた層間絶縁膜を製作し、これを表示デバイスなどに適用する場合には、焼成後の層間絶縁膜が可視光に対して透明であることが必要なこともある。このような場合でも、本発明の感光性組成物に含まれる光酸発生剤が被膜焼成時に増感色素を分解して焼成後の層間絶縁膜を透明化することが可能である。

## 【0045】

さらに、光反応には直接関与しないが、被膜焼成時に増感色素を分解せしめる酸化触媒を本発明の感光性組成物に別途添加することにより、一層透明な層間絶縁膜を得ることができる。このような酸化触媒の例として、プロピオン酸パラジウム、酢酸パラジウム、アセチルアセトナート白金、エチルアセトナート白金、パラジウム微粒子、白金微粒子などの金属の有機化合物や微粒子等が挙げられる。酸化触媒を添加する場合、本発明による感光性組成物中、変性ポリシルセスキアザン質量に対して一般に0.05～10質量%、好ましくは0.1～5質量%の量で含有させればよい。また、このような酸化触媒を添加することにより、不要な色素を分解し脱色する他、変性ポリシルセスキアザンのセラミックス化を促進することもできる。

## 【0046】

溶剤を使用する場合には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン、等の芳香族化合物；シクロヘキサン；シクロヘキセン；デカヒドロナフタレン；ジペンテン；n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、n-オクタン、i-オクタン、n-ノナン、i-ノナン、n-デカン、i-デカン、等の飽和炭化水素化合物；エチルシクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；p-メンタン；ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、等のエーテ

ル類；メチルイソブチルケトン（MIBK）等のケトン類；酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシル、ステアリン酸ブチル、等のエステル類、等を使用することが好ましい。これらの溶剤を使用する場合、変性ポリシルセスキアザンの溶解度や溶剤の蒸発速度を調節するために、2種類以上の溶剤を混合してもよい。

## 【0047】

溶剤の使用量（割合）は、採用するコーティング方法により作業性がよくなるように選択され、また用いる変性ポリシルセスキアザンの平均分子量、分子量分布、その構造によって異なるので、適宜、自由に混合することができる。しかしながら、変性ポリシルセスキアザンの安定性や製造効率を考慮し、変性ポリシルセスキアザン濃度は0.1～50質量%、より好適には0.1～40質量%とすることが好ましい。

## 【0048】

また、本発明による感光性組成物に、必要に応じて適当な充填剤及び／又は増量剤を加えることができる。充填剤の例としてはシリカ、アルミナ、ジルコニア、マイカを始めとする酸化物系無機物あるいは炭化珪素、窒化珪素等の非酸化物系無機物の微粉等が挙げられる。また用途によってはアルミニウム、亜鉛、銅等の金属粉末の添加も可能である。これら充填剤は、針状（ウィスカーを含む。）粒状、鱗片状等種々の形状のものを単独又は2種以上混合して用いることができる。又、これら充填剤の粒子の大きさは1回に適用可能な膜厚よりも小さいことが望ましい。また充填剤の添加量は変性ポリシルセスキアザン1質量部に対し、0.05質量部～10質量部の範囲であり、特に好ましい添加量は0.2質量部～3質量部の範囲である。

本発明の感光性組成物には、必要に応じて各種顔料、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、分散剤、表面改質剤、可塑剤、乾燥促進剤、流れ止め剤を加えてもよい。

## 【0049】

本発明によると、上記感光性組成物を用いたパターン化層間絶縁膜の形成方法も提供される。すなわち、本発明の方法は、上記層間絶縁膜用感光性組成物の塗膜を形成する工程と、当該塗膜に光をパターン状に照射する工程と、当該塗膜の

照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る。

【0050】

本発明による感光性組成物の塗膜の形成は、一般的な塗布方法、即ち、浸漬、ロール塗り、バー塗り、刷毛塗り、スプレー塗り、フロー塗り、スピコート、等の方法を採用し、シリコン基板、ガラス基板、等の適当な基板上で行うことができる。また、基材がフィルムである場合にはグラビア塗布も可能である。所望により塗膜の乾燥工程を別に設けることもできる。

塗膜は必要に応じて1回又は2回以上繰り返して塗布することにより所望の膜厚とすることができる。本発明によると、シラザン結合以外の結合基を選択することにより、膜厚限界が向上するので、クラックのない $5.0\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10.0\mu\text{m}$ 以上の厚さの層間絶縁膜を得ることができる。

【0051】

本発明の感光性組成物の塗膜を形成した後、該塗膜を乾燥させ且つその後の脱ガス量を減少させるため、該塗膜をプリバーク（加熱処理）することが好ましい。プリバーク工程は、一般に $40\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60\sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度で、ホットプレートによる場合には $10\sim 180$ 秒間、好ましくは $30\sim 90$ 秒間、クリーンオープンによる場合には $1\sim 30$ 分間、好ましくは $5\sim 15$ 分間、実施することができる。

【0052】

本発明の感光性組成物の塗膜を形成し、必要に応じてプリバーク処理した後、該塗膜に光をパターン状に照射する。このような光源としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、エキシマレーザー、等を使用することができる。照射光としては半導体のような超微細加工を除き、 $360\sim 430\text{nm}$ の光（高圧水銀灯）を使用することが一般的である。中でも、液晶表示装置の場合には $430\text{nm}$ の光を使用することが多い。このような場合に本発明の感光性組成物に増感色素を組み合わせると有利であることは上述した通りである。

照射光のエネルギーは、光源や所期の膜厚にもよるが、一般に $5\sim 4000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $10\sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ とする。このエネルギーが $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ よりも低いと変性ポリシルセスキアザンが十分に分解せず、反対

に  $4000 \text{ mJ/cm}^2$  よりも高いと、露光過多となり、ハレーションの発生を招く場合がある。

【0053】

パターン状に照射するためには一般的なフォトリソマスクを使用すればよく、そのようなフォトリソマスクについては当業者であれば周知である。

照射の際の環境は、一般に周囲雰囲気（大気中）や窒素雰囲気とすればよいが、変性ポリシルセスキアザンの分解を促進するために酸素含有量を富化した雰囲気を採用してもよい。

【0054】

パターン状に照射を受けた感光性組成物の露光部分では、変性ポリシルセスキアザンの Si-N 結合が開裂し、雰囲気中の水分との反応することによりシラノール（Si-OH）結合が生成し、変性ポリシルセスキアザンが分解する。照射後の塗膜を現像することにより、感光性組成物の露光部分が除去され、未露光部分が基板上に残留してパターン（ポジ型）が形成される。残留する変性ポリシルセスキアザンは後述の現像液にはほとんど膨潤しないので、照射光のパターンと分解除去される変性ポリシルセスキアザンのパターンはほぼ完全に一致し、良好なパターン精度（解像度）が得られる。

【0055】

変性ポリシルセスキアザン組成物の露光部分の除去、すなわち現像に際しては、現像液としてアルカリ水溶液を使用することができる。このようなアルカリ水溶液として、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、珪酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、等の水溶液が挙げられる。本発明における現像では、業界標準のアルカリ現像液である約2%のTMAH水溶液を使用すると便利である。

現像に要する時間は、膜厚や溶剤にもよるが、一般に0.1～5分、好ましくは0.5～3分である。また、現像処理温度は、一般に20～50℃、好ましくは20～30℃である。

【0056】

現像効率を高めるため、当該技術分野でいわゆる溶解防止剤として知られてい

る化合物を本発明の感光性組成物に添加することができる。一般的な溶解防止剤は、その疎水性により、塗膜の未露光部においてポリマーがアルカリ現像液に溶出することを防止するが、露光部においては露光により又は光酸発生剤により溶解防止剤自体が分解して親水性となることによりポリマーの分解を促進する作用を有している。上述したように、本発明による変性ポリシルセスキアザンは現像液には溶解しないため、溶解防止剤の未露光部の溶出防止作用というメリットを享受することはほとんどないが、露光部の溶解促進作用が有利に働くことがわかった。すなわち、本発明の感光性組成物にいわゆる溶解防止剤を添加することにより、露光部の溶解速度が高くなるという点において、現像効率を向上させることができる。このような溶解防止剤の具体例として、*t*-ブトキシカルボニル（以下、*t*-BOC）化カテコール、*t*-BOC化ヒドロキノン、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸*t*-ブチルエステル、4, 4'-オキシジ安息香酸*t*-ブチルエステル、等が挙げられる。溶解防止剤は、感光性組成物に対して0.1～40質量%、好ましくは1～30質量%の範囲で添加することができる。

#### 【0057】

現像により、感光性変性ポリシルセスキアザン組成物の露光部分が除去され、パターンニングが完了する。パターン化された変性ポリシルセスキアザン膜を層間絶縁膜として使用するためには、長時間放置又は焼成することにより、高耐熱性、低誘電率、透明性、等に優れたシリカ系セラミックス被膜に転化させればよい。現像後の変性ポリシルセスキアザン膜を放置する場合、一般に周囲雰囲気（大気中、室温）において長時間、例えば、1日以上、放置すればよい。また、焼成する場合には、焼成温度は、用いる変性ポリシルセスキアザンの種類や基板、電子部品、等の耐熱性にもよるが、一般に50～1000℃、好ましくは100～1000℃、より好ましくは150℃～450℃とする。焼成時間は、一般に5分以上、好ましくは10分以上とする。焼成雰囲気は、一般に周囲雰囲気（大気中）とすればよいが、変性ポリシルセスキアザンの酸化を促進するために酸素含有量及び／又は水蒸気分圧を富化した雰囲気を採用してもよい。

本発明により得られた層間絶縁膜は、誘電率5以下、場合によっては誘電率3.3以下、及び抵抗率 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上を示すことができる。



【0058】

## 【実施例】

以下の実施例により本発明をさらに説明する。

## 比較例 1

ガス吹き込み管、メカニカルスターラー及びジュワーコンデンサーを装着した四つ口フラスコの内部を乾燥窒素で置換した後、その中でメチルトリクロロシラン ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) をそのモノマー濃度が10質量%となるようにピリジンで希釈した原料液を調製し、これを氷冷した。この原料液にアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) をガス吹き込み管から少量ずつ混入することによりアンモノリシス反応を起こさせた。

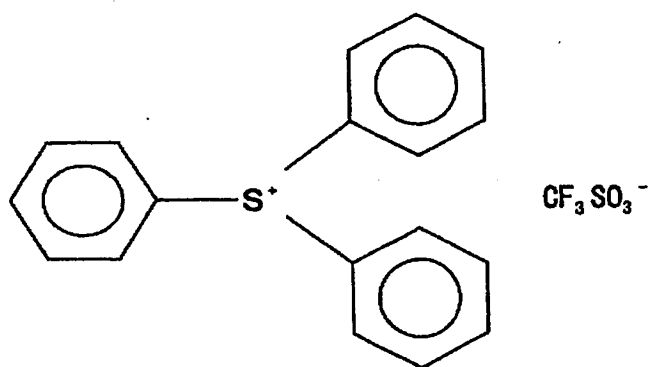
反応終了後、 $-(\text{SiCH}_3(\text{NH})_{1.5})_n-$ で示されるポリマーが得られた。このポリマーの重量平均分子量 (ポリスチレン換算) は4729であった。

次いで、ポリマーの溶媒置換を行いプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 溶液を得た。この溶液に、ポリマー質量に対して1質量%の下記光酸発生剤PAG-1を添加することにより、感光性組成物を得た。

【0059】

PAG-1

【化10】



【0060】

## 比較例 2

ガス吹き込み管、メカニカルスターラー及びジュワーコンデンサーを装着した四つ口フラスコの内部を乾燥窒素で置換した後、その中でメチルトリクロロシラ

ン ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) と、これに対して5モル%のジフェニルクロロシラン ( $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ ) とをその全体モノマー濃度が10質量%となるようにピリジンで希釈した原料液を調製し、これを氷冷した。この原料液にアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) をガス吹き込み管から少量ずつ混入することによりアンモノリス反応を起こさせた。

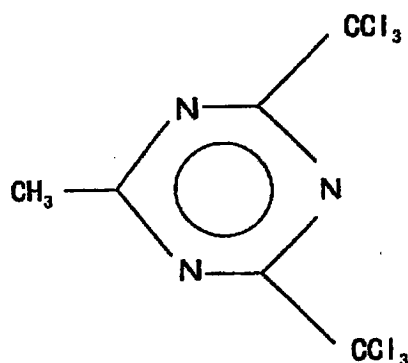
反応終了後、 $-(\text{SiCH}_3(\text{NH})_{1.5})_n-$ と $-(\text{SiPh}_2(\text{NH}))_n-$ で示される共重合ポリマーが得られた。このポリマーの重量平均分子量(ポリスチレン換算)は4240であった。

次いで、共重合ポリマーの溶媒置換を行いキシレン溶液を得た。この溶液に、ポリマー質量に対して2質量%の下記光酸発生剤PAG-2を添加することにより、感光性組成物を得た。

【0061】

PAG-2

【化11】



【0062】

#### 実施例1

ガス吹き込み管、メカニカルスターラー及びジュワーコンデンサーを装着した四つ口フラスコの内部を乾燥窒素で置換した後、その中でメチルトリクロロシラン ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) と、これに対して5モル%の1,4-ビス(ジメチルクロロシリル)ベンゼン ( $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{PhSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ) とをその全体モノマー濃度が10質量%となるようにピリジンで希釈した原料液を調製し、これを氷冷した。この原料液にアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) をガス吹き込み管から少量ずつ混入することによりアンモノリ

シス反応を起こさせた。

反応終了後、 $-(\text{SiCH}_3(\text{NH})_{1.5})_n-$ と $-(\text{SiMe}_2\text{PhSiMe}_2(\text{NH}))_n-$ で示される共重合ポリマーが得られた。このポリマーの重量平均分子量（ポリスチレン換算）は4866であった。

次いで、共重合ポリマーの溶媒置換を行いPGMEA溶液を得た。この溶液に、ポリマー質量に対して2質量%の上記光酸発生剤PAG-2を添加することにより、感光性組成物を得た。

### 【0063】

#### 実施例 2

ガス吹き込み管、メカニカルスターラー及びジュワーコンデンサーを装着した四つ口フラスコの内部を乾燥窒素で置換した後、その中でメチルトリクロロシラン ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) と、これに対して5モル%の1,7-ジクロロヘキサメチルトリシロキサン ( $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ) とをその全体モノマー濃度が10質量%となるようにピリジンで希釈した原料液を調製し、これを氷冷した。この原料液にアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) をガス吹き込み管から少量ずつ混入することによりアンモノリシス反応を起こさせた。

反応終了後、 $-(\text{SiCH}_3(\text{NH})_{1.5})_n-$ と $-(\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2(\text{NH}))_n-$ で示される共重合ポリマーが得られた。このポリマーの重量平均分子量（ポリスチレン換算）は4438であった。

次いで、共重合ポリマーの溶媒置換を行いPGMEA溶液を得た。この溶液に、ポリマー質量に対して2質量%の上記光酸発生剤PAG-2を添加することにより、感光性組成物を得た。

### 【0064】

#### 実施例 3

ガス吹き込み管、メカニカルスターラー及びジュワーコンデンサーを装着した四つ口フラスコの内部を乾燥窒素で置換した後、その中でメチルトリクロロシラン ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) と、これに対して5モル%のジメチルジクロロシラン ( $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ) と、10モル%の1,4-ビス（ジメチルクロロシリル）ベンゼン ( $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{PhSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ) とをその全体モノマー濃度が10質量%となるようにピリジンで

希釈した原料液を調製し、これを氷冷した。この原料液にアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) をガス吹き込み管から少量ずつ混入することによりアンモノリシス反応を起こさせた。

反応終了後、 $-(\text{SiCH}_3(\text{NH})_{1.5})_n-$ と $-(\text{SiMe}_2(\text{NH}))_n-$ と $-(\text{SiMe}_2\text{PhSiMe}_2(\text{NH}))_n-$ で示される共重合ポリマーが得られた。このポリマーの重量平均分子量（ポリスチレン換算）は4388であった。

次いで、共重合ポリマーの溶媒置換を行いPGMEA溶液を得た。この溶液に、ポリマー質量に対して2質量%の上記光酸発生剤PAG-2を添加することにより、感光性組成物を得た。

#### 【0065】

上記の各感光性組成物について、保存安定性、膜厚限界、膜硬度及び感光性を以下のように測定した。

##### ・保存安定性

各感光性組成物をその濃度が40質量%になるように調製し、容量100 mLのガラス瓶に入れて密封した。各ガラス瓶を50℃に設定した恒温オーブンに5日間保管した。保管前後のポリマー重量平均分子量を比較することにより、感光性組成物の安定性を評価した。ポリマー分子量の増加率が低いほど、感光性組成物は安定である。

#### 【0066】

##### ・膜厚限界

ガラス基板に対し500 rpmのスピコートで所望の膜厚が得られる濃度の感光性組成物を準備した。3  $\mu\text{m}$ より0.5  $\mu\text{m}$ 刻みで塗膜を形成し、90℃で1分間プリバーク処理した後、低圧水銀灯により塗膜全面に100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射を行った。その塗膜を30℃、80%RHの加湿環境に5分間曝した後、これに200℃で3分間ポストバーク処理を施し、最後に300℃で30分間焼成を行った。基板を室温に冷却した後、光学顕微鏡にてクラックの有無を確認した。下記表中の膜厚限界値は、クラックの無い最大膜厚を示す。

##### ・膜硬度

各感光性組成物について、上述の方法により膜厚1  $\mu\text{m}$ の300℃焼成膜を準

備した。これらの硬度をJIS K 5400 8.4鉛筆硬度測定法により測定した。

【0067】

・感光性（感度）

各感光性組成物を、シリコン基板上に反射防止膜として薄膜の窒化珪素を堆積させたものの上に、膜厚が $0.8\mu\text{m}$ になるように塗布した。各塗膜を $100^{\circ}\text{C}$ で90秒間プリベーク処理した後、KrF露光機に装填し、 $0.25\mu\text{m}$ のライン&スペースパターンが得られるフォトマスクを介して、露光量を変化させながら照射を行った。次いで、 $40^{\circ}\text{C}$ 、80%RHの加湿環境に3分間曝した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液に1分間接触させ、最後に純水で洗浄を行った。

電子顕微鏡により、所望の $0.25\mu\text{m}$ のパターン線幅が得られる露光量を感度と定義した。露光量が足りない場合にはライン幅が広がり（すなわち、スペース幅が狭まり）、反対に露光量が多すぎるとライン幅が狭まる（すなわち、スペース幅が広がる）。感度の数値が低いほど、感光性は高い。

【0068】

【表 1】

	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3
初期値	4729	4240	4866	4438	4388
試験後	7675	5080	4902	4487	4388
増加量 (率)	2946 (+62%)	840 (+20%)	36 (+1%)	49 (+1%)	0 (0%)
膜厚限界	3.5 $\mu$ m	4.0 $\mu$ m	10.0 $\mu$ m	5.5 $\mu$ m	10.0 $\mu$ m
膜硬度	5H	2H	5H	5H	5H
感光性	15mJ/cm <sup>2</sup>	60mJ/cm <sup>2</sup>	25mJ/cm <sup>2</sup>	15mJ/cm <sup>2</sup>	25mJ/cm <sup>2</sup>

【0069】

表 1 より、ポリシルセスキアザンの構成単位の一部をシラザン結合以外の結合基に代替した実施例 1～3 は、そのような結合基をもたない比較例 1 及び 2 に比べて、保存安定性が顕著に高いことがわかる。同様に、実施例 1～3 は、比較例

1 及び 2 に比べて、膜厚限界が向上していることがわかる。とりわけ、ベンゼン環をポリマー主鎖に含む実施例 1 及び 3 は、ベンゼン環を側鎖に含む比較例 2 と比べて、膜厚限界が 2.5 倍も向上していることに着目すべきである。さらに、これら実施例 1～3 の性能向上は、膜硬度を損なうことなく達成されていることもわかる。特に、ベンゼン環をポリマー主鎖に含む実施例 1 及び 3 は、ベンゼン環を側鎖に含む比較例 2 と比べて、膜硬度が 2.5 倍も向上していることに着目すべきである。その上、これら実施例 1～3 の性能向上は、感光性を著しく損なうことなく実現していることがわかる。むしろ、ベンゼン環をポリマー主鎖に含む実施例 1 及び 3 は、ベンゼン環を側鎖に含む比較例 2 と比べて、感光性が向上していることに着目すべきである。

【0070】

【発明の効果】

このように、ポリシルセスキアザンの構成単位の一部をシラザン結合以外の結合基に代替することにより、感光性や得られる層間絶縁膜の硬度を損なわずに、感光性組成物の保存安定性を高めることができ、さらに当該代替結合基を選択することにより、得られる層間絶縁膜の膜厚限界を高めることができる。しかも、得られる絶縁膜は低誘電率特性を有し、耐磨耗性等の機械特性にも優れ、層間絶縁膜として優れた特性を備えた微細パターンの形成を可能にする。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保存安定性に優れ、得られる層間絶縁膜の膜厚限界が向上する感光性組成物を提供すること。

【解決手段】 一般式： $-\{SiR^1(NR^2)_{1.5}\}-$ （式中、 $R^1$  は、各々独立に、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、 $R^2$  は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す）を基本構成単位とし、その最大で50モル%をシラザン結合以外の結合基に代替してなる重量平均分子量500～200,000の変性ポリシルセスキアザン及び光酸発生剤を含むことを特徴とする層間絶縁膜用感光性組成物。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[397040605]

1. 変更年月日 1998年 5月 7日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコート  
センターオフィス9階

氏 名

クラリアント ジャパン 株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**